

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 11-140224

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

C08J 11/10

B09B 3/00

B09B 3/00

C13K 1/02

(21)Application number : 09-305286

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 07.11.1997

(72)Inventor : HONCHI AKIO

MUKAIDE MASAOKI

HIDA HIROSHI

OKOCHI ISAO

YAMASHITA HISAO

**(54) TREATMENT OF WASTE THERMOSETTING PLASTIC****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To recycle thermosetting waste plastic by treating the waste thermosetting plastics with super-critical or sub-critical water to convert them to recyclable and valuable substances as monomers, oil, gas and the like.

**SOLUTION:** The thermosetting waste plastics as epoxy resin, phenolic resin, urea resin, melamine resin and the like are smashed and crushed, classified and recovered. The classified resin is hydrolyzed with water under the super-critical or sub-critical conditions and converted to monomers, oils, gasses and the like and they are reused. The amount of gasification is monitored as an indicator of the decomposition of the plastics and the detection is fed back to the decomposition conditions to increase the yield of the objective substance. Thus, thermosetting plastics can be converted to monomers, oils, gasses and the like and they can be used again. In another case, these gasses and oils can be used to heat the water for decomposition.

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermosetting waste plastic art which changes into a monomer, an oil, gas, etc. and is characterized by reusing in the art for recycling a thermosetting waste plastic by hydrolyzing said thermosetting waste plastic in the water of supercritical or a subcritical state.

[Claim 2] The thermosetting waste plastic art characterized by supplying said thermosetting waste plastic after [ an epoxy resin, phenol resin, a urea-resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, and alkyd resin ] adding water including a kind at least in claim 1.

[Claim 3] The thermosetting waste plastic art characterized by controlling said hydrolysis reaction by detecting the amount of said gas obtained in claim 1 by hydrolyzing said thermosetting waste plastic in the water of supercritical or a subcritical state, and changing temperature and a pressure with the value.

[Claim 4] The thermosetting waste plastic art characterized by adding oxygen or air and oxidizing said thermosetting waste plastic partially in claim 1 in case said thermosetting waste plastic is hydrolyzed in the water of supercritical or a subcritical state.

[Claim 5] The thermosetting waste plastic art characterized by dissociating and collecting by hydrolyzing said thermosetting mixing waste plastic in the water of a supercritical condition, and making inorganic substances, such as said filler and a pigment, sediment underwater in the thermosetting waste plastic art for recycling the thermosetting mixing waste plastic containing inorganic substances, such as a filler and a pigment.

[Claim 6] In the thermosetting waste plastic art for recycling the thermosetting mixing waste plastic containing inorganic substances, such as a filler and a pigment While hydrolyzing said thermosetting mixing waste plastic in a supercritical field using the reactor which has two phases of the supercritical field containing the water of a supercritical condition, and the temperature field below the critical point

The thermosetting waste plastic art characterized by separating inorganic substances, such as said filler and a pigment, and collecting said separated inorganic substances in the temperature field below said critical point.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thermosetting waste plastic art which changes into reusable valuables a thermosetting used waste plastic or the thermosetting waste plastic produced from a waste industrial product like a monomer, an oil, and gas.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] The technique which recycles used plastics and the plastics collected by grinding [ crushing ] and sorting out a waste industrial product is developed. However, about recycle, the material recycle again used as plastics is main. However, a commercial scene, quality, and the point of a price to a rate of recycling is only about 10%. About the plastics which cannot carry out material recycle, there is no approach of processing in addition to reclamation or incineration.

[0003] About recycle of plastics, decomposition has former mainly been carried out for easy thermoplastics. However, it is necessary to build a recycle system also about recycle of the thermosetting plastic which occupies about 13% of a plastics volume (Heisei 7). If thermosetting plastic is heated, in order to harden by the polycondensation reaction, in the thermal decomposition method, oil-ization is said to be difficult.

[0004] The approach of on the other hand hydrolyzing or pyrolyzing, using supercritical water (water more than 374 degrees C and the critical point of 22Mpa) or subcritical water as a new approach of plastics is tried (JP,5-31000,A). However, at this quotation, it is only targetting a cellulose, wood, a lignin, a chitin, chitosan, silk, nylon, polyester, polyurethane, polystyrene, polyethylene, and polypropylene as nature or a synthetic high polymer, and there is no publication about the thermosetting plastic (an epoxy resin, phenol resin, a urea-resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, alkyd resin) which is this invention object.

#### [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at establishing the system which changes into reusable valuables used thermosetting plastic and the thermosetting waste plastic collected by grinding [ crushing ] and sorting out a waste industrial product like a monomer, an oil, and gas, and recycles it with

supercritical water or subcritical water.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of doing research and development wholeheartedly, this invention is produced about the approach of changing into a recyclable gestalt with supercritical water or subcritical water about thermosetting plastic, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0007] That is, target plastics was processed by underwater [ of supercritical or a subcritical state ]. Target plastics is thermosetting plastics of an epoxy resin, phenol resin, a urea-resin, melamine resin, an unsaturated polyester resin, and alkyd resin, and has the complicated three-dimensional structure. Since it is considered by temperature and the pressure for decomposition conditions to differ from a decomposition product when processing plastics with supercritical water or subcritical water, it is temperature [ of 300-600 degrees C ], and pressure 85-300kg/cm<sup>2</sup>G. Each plastics was processed and conditions considered the effect of the temperature exerted on cracking severity and a decomposition product. With the usual batch testing device, plastics 3-8 is filled up with a weight ratio to water 100, and they are 600 degrees C and 300kg/cm<sup>2</sup>G. The cracking severity (cracking severity searched for from weight reduction) when processing for 30 minutes had the epoxy resin as most expensive as 99%, and phenol resin showed the lowest value at 45%. Each plastics other than these showed the cracking severity of 45 - 99% of within the limits. At this time, even if it cools after reaction termination, a pressure does not return even to an atmospheric pressure, but it is thought that plastics was decomposed even into gas.

[0008] At 300 degrees C, although the decomposition reaction did not advance, any plastics was found by decomposing any plastics by 360 degrees C of a subcritical state, although there was a difference of extent. Moreover, the oil was accepted in 360-400 degrees C, and a part of plastics was changed into the oil. Thus, it has checked that all the above-mentioned plastics decomposed with the water of supercritical or a subcritical state. Moreover, when analysis of an oil or water was carried out, it became clear that a part of plastics is converted into the monomer or the monomer analog.

[0009] An epoxy resin is explained to an example. 400 degrees C and 300kg/cm<sup>2</sup>G When it was made to react for 30 minutes, the oil droplet was sedimenting in the water after a reaction. Analysis of this detected the bisphenol which is a monomer at the time of epoxy resin manufacture, and the propanediol which is a part of structural unit of an epoxy resin. Moreover, the phenol and isopropyl phenol which are the hydrolysis object of a bisphenol were begun, and the compound produced as a result of decomposition progressing further like methoxy styrene, an acetone, and a hydroxy acetone was also accepted. The allyl alcohol and dimethyl dioxane which

are considered to be a product from a propanediol were also detected. About gas constituents, the hydrocarbon of low molecular weight which decomposition advanced and generated further, a ketone, alcohol, the carboxylic acid, the carbon monoxide, etc. were detected.

[0010] Thus, it became clear that thermosetting plastic decomposes by underwater [ of supercritical or a subcritical state ], and can convert into a monomer, an oil, and gas. Moreover, it also became clear that cracking severity and a monomer, an oil, and the reaction selectivity to gas change with reaction conditions. For example, if reaction temperature is too high, a gasification reaction will be promoted, and if low, cracking severity will fall. If the class of target plastics and the presentation are clear, it is possible to process by the optimal reaction condition for which it asked beforehand. since [ however, ] the presentation of trash is changed by the product, the season, time amount, etc. -- a presentation -- it is unknown in most cases. Then, the technique of going in quest of the optimal reaction condition is required, advancing processing. As the approach, it considered controlling generation capacity as a parameter. That is, feedback control of the reaction temperature was carried out so that the capacity generated to a plastics input based on a reaction progressing that I hear too much when there is much capacity, being, a reaction not advancing enough when there is little capacity, but saying [ that cracking severity is low ] might be maintained to the specified quantity. Consequently, the reaction temperature at the time of control was understood that processing on the conditions for which were suitable is possible, even if it became a value near optimal plastics processing temperature and changed the plastics presentation.

[0011] After decomposing plastics by underwater [ of supercritical or a subcritical state ], the residue which becomes a decomposition product, undecomposed residue, and a list from inorganic substances, such as a filler and a pigment, is discharged in the condition of having been contained in water. Since control of a pressure is usually performed by the dwelling valve, if a part for a solid-state is not removed in front of a dwelling valve at least, lock out of a valve will arise. For that purpose, a filter is usually installed before a dwelling valve, and a solid-state is separated. However, there is a problem that the count of a back wash of a filter increases [ a filler etc. ] to an abundant \*\* rare \*\* case. Then, examination was advanced about the approach of carrying out separation recovery of the part for a solid-state efficiently. Since specific gravity was larger than the indifferent water, the filler and the pigment attached the cooling section which cools the water of the supercritical which came out of the reactor, or a subcritical state, and the solid-state separation container which makes water pile up between dwelling valves, and made the filler and the pigment sediment in the meantime. By this, separation recovery of parts for most solid-state was able to be carried out.

[0012] Based on the same idea, temperature distribution were prepared in the coil, the upper part was set as the supercritical condition, the lower part was set as the temperature below the critical point, and the reactor which can catch a part for a solid-state to underwater [ below the lower critical point ] was produced.

Consequently, solid-state separation recovery ability almost equivalent to the above-mentioned solid-state separation container was able to be obtained.

[0013] What is necessary is to use the separation approach properly suitably and just to apply the existing various approaches with a presentation, although separation of each component is needed in order to reuse a product. Moreover, purification of a product is also required if needed. The existing approach is applicable also about purification.

[0014] The approach of heating water with an electric furnace etc. from the exterior as a heat source for carrying out a temperature up to the above near the critical point, and the approach of putting in a fuel and an oxidizer into water and burning are possible. In the latter, the possibility of using as a fuel the gas which is the decomposition product of thermosetting plastic was also examined. Consequently, when there was the amount of oxidizers to a fuel more than the equivalent, combustion began from about 200 degrees C, and it has checked that temperature rose in proportion to gas concentration. The heating value supplied from the outside can be covered with the product from plastics for reduction or the whole quantity by this, and energy consumption can be reduced.

[0015] Moreover, when decomposing plastics by underwater [ of supercritical or a subcritical state ], adding oxygen or air as an oxidizer below the complete oxidation equivalent and carrying out partial oxidation to a hydrolysis reaction and coincidence, the carbon monoxide etc. generated so much and it became clear that it is possible to make the amount of recovery as gas increase. This approach is suitable in aiming at gas recovery.

[0016] In underwater [ of supercritical or a subcritical state ], thermosetting plastic reacts with water and is disassembled (hydrolysis). That is, it combines with the part from which the chemical bond of plastics was cut by water and H and OH were cut. There are what is easy to be cut according to the class of association, and a thing which is hard to be cut, and the parts cut by the reaction condition differ. What is necessary is to raise temperature and just to fully advance a reaction to make it react on mild conditions to collect as a monomer with large molecular weight, and collect gas with small molecular weight. About a setup of a reaction condition, when aimed at what has a not clear presentation like trash, a reaction condition cannot be set up in advance. Then, the amount of gasification can be made into the index of a plastics decomposition reaction. If there is much gasification, many association will be cut and it will be said that the recovery as a monomer or an oil is low. On the

other hand, if there are few amounts of gasification, only association which is easy to be cut will be cut and the rate of monomer-izing will improve. Therefore, if the amount of gasification is detected and it feeds back to a reaction condition, the target matter is recoverable at high rate.

[0017] There is the approach of raising the temperature of water with the heat of combustion by the reaction of a fuel and an oxidizer as an approach of carrying out the temperature up of the water to supercritical or a subcritical state. If a temperature up is carried out using as a fuel combustible material, such as gas which decomposed and generated plastics by underwater [ of supercritical or a subcritical state ], or an oil, a part or the whole quantity of a new fuel will become unnecessary, and energy efficiency will improve. As an oxidizer, although oxygen or air is desirable from the field of cost, a hydrogen peroxide may be used.

[0018] It is indispensable to remove solid-state residue like the filler of plastics or a pigment from the system of reaction. A lot of residue will occur in the case of the plastics strengthened especially with the inorganic fiber. In generating so much, when a filter separates, a lifting and a back wash are needed in blinding between short time. If the cooling section which cools the water of the supercritical which came out of the reactor, or a subcritical state, and the solid-state separation container which makes water pile up between dwelling valves are prepared, in water, residue will sediment according to a specific gravity difference, and it will become disengageable. Thereby, extensive processing is attained.

[0019] Although there is an approach of pulverizing (for example, frozen crushing) and supplying as it is or the approach of mixing with water, making the shape of a slurry or sherbet, and supplying in case plastics is introduced into a reactor, it is desirable to supply as water-plastics mixture from an airtight point.

[0020]

[Embodiment of the Invention] The example of this invention is explained below.

[0021] (Example 1) The system shown in drawing 1 was produced using the tubular reactor. Tubing with a bore [ of 5.5mm ] and a die length of 770mm (die length from a plastics feed zone to a condensator) made from SUS316 was used for the reactor 1. although not indicated in drawing -- a reactor -- an electric furnace -- attaching -- \*\*\*\* -- predetermined temperature -- a temperature up -- it can maintain now. The waste plastic-water slurry of 10 % of the weight of plastics contents was pressed fit in the reactor with the pump, and plastics was made to decompose by underwater [ of supercritical or a subcritical state ]. The condensator 2 is attached in the outlet from the reactor, and after temperature falls, it has the structure where a gas is separated by the gas eliminator 3 and a solid-state is separated by the solid-state eliminator 4.

[0022] (Example 2) The flowmeter which detects the capacity discharged from a gas

eliminator like an example 1 is attached, and it enabled it to change the temperature and the pressure of a reactor based on a quantity of gas flow. A system is shown in drawing 2. With [ a quantity of gas flow ] the set point [ beyond ], the temperature or the pressure of a reactor 1 is reduced, and with the set point [ below ], temperature or a pressure is raised. Operation which makes recovery of a monomer and an oil the optimal by this was possible.

[0023] (Example 3) Although it was the same as that of an example 1 fundamentally, before introducing a waste plastic into a reactor, the heat recovery section 5 was formed, and it was made the structure which collects the heat of the fluid which came out of the reactor, and can be used for a temperature up. A system is shown in drawing 3. A solid-state eliminator is formed before the heat recovery section, and it enables it to mainly have separated the solid-state of the diameter of a large drop. The structure of a solid-state eliminator is shown in drawing 4.

[0024] (Example 4) Like an example 1, a heater 6 can be installed in front of a reactor, a part of gas discharged from water and a gas eliminator in front of a heater and oxygen (or air) can be supplied, and a waste plastic-water slurry can be supplied to a heater outlet. A system is shown in drawing 5. The amount introduced into a heater among the gas discharged from a gas eliminator is controlled by temperature of a reactor. That is, the amount introduced into a heater is increased, and when high, you make it decrease, in being lower than predetermined temperature. This maintained reactor temperature to predetermined temperature.

(Example 5) In this example, a reactor has temperature distribution and it considered as 2 phase structures which the upper part can maintain in the supercritical condition and the lower part can maintain to the temperature below the critical point. The structure of a reactor is shown in drawing 6. Residue when a waste plastic decomposes by underwater [ of a supercritical condition ] can move to the temperature field below the critical point of the reactor lower part, and can extract residue from a reactor pars basilaris ossis occipitalis.

[0025]

[Effect of the Invention] According to this invention, since thermosetting plastic is convertible into a monomer, an oil, gas, etc., it can collect and reuse can be aimed at. Moreover, since gas or an oil can be used for the temperature up of water, energy high rate improves. The inorganic substances which remain as residue and which are contained in plastics can be separated and collected efficiently.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing one example of the waste plastic recycle system of



this invention.

[Drawing 2] Drawing showing the temperature control approach of a reactor.

[Drawing 3] Drawing showing heat recovery and arrangement of a solid-state eliminator.

[Drawing 4] Drawing showing the structure of a solid-state eliminator.

[Drawing 5] Drawing showing one example of the waste plastic recycle system of this invention.

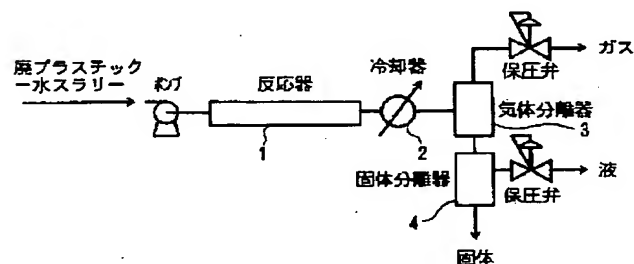
[Drawing 6] Drawing showing the structure of 2 phase reactor.

[Description of Notations]

1 [ -- A solid-state eliminator, 5 / -- The heat recovery section, 6 / -- Heater. ] --  
A reactor, 2 -- A condensator, 3 -- A gas eliminator, 4  
DRAWINGS

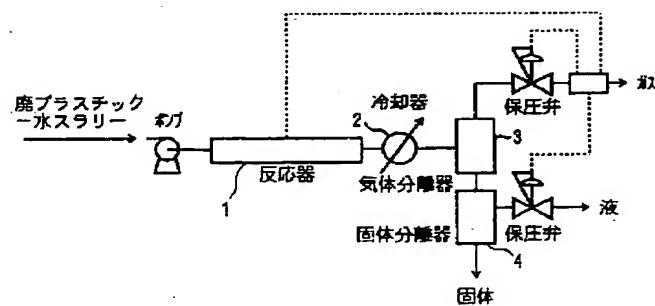
[Drawing 1]

図 1



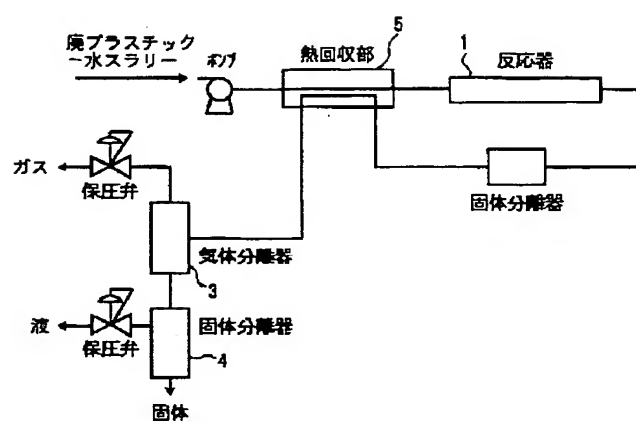
[Drawing 2]

図 2



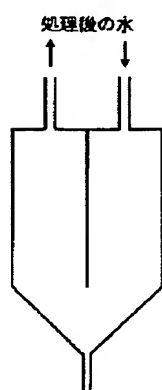
[Drawing 3]

図 3



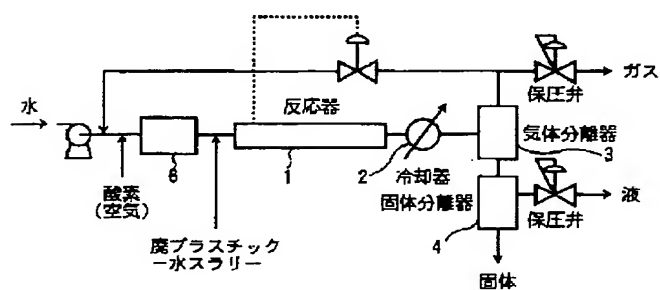
[Drawing 4]

図 4



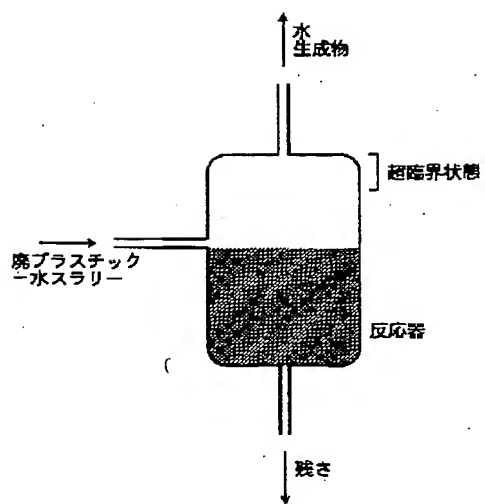
[Drawing 5]

図 5



[Drawing 6]

図 6



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 4 0 2 2 4

(43)公開日 平成11年(1999)5月25日

(51)Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号

C 0 8 J 11/10 Z A B

B 0 9 B 3/00 Z A B

C 1 3 K 1/02

F I

C 0 8 J 11/10 Z A B

C 1 3 K 1/02

B 0 9 B 3/00 Z A B

3 0 4 P

審査請求 未請求 請求項の数 6

O L

(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-305286

(22)出願日 平成9年(1997)11月7日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 本地 章夫

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式  
会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 向出 正明

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式  
会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 飛田 紘

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式  
会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱硬化性廃プラスチック処理方法

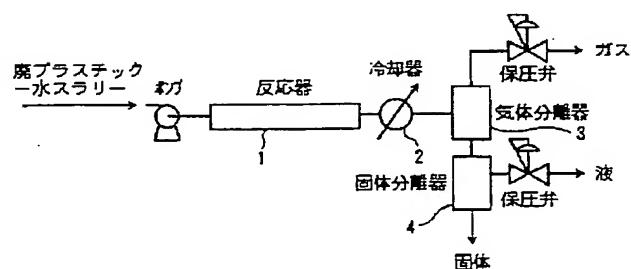
(57)【要約】

【課題】熱硬化性廃プラスチックをモノマー、油、ガス等のリサイクル可能な形態に変換し、再利用を図る。

【解決手段】廃プラスチックを超臨界あるいは亜臨界の水中で加水分解する。また、前記加水分解により発生するガス量を検出して、温度、圧力等の反応条件を制御する。さらに、発生ガスの一部を水中で燃焼させて燃焼熱を水の昇温に利用する。

【効果】熱硬化性廃プラスチックを再利用可能な形態に変換することができる。また、効率よく水を超臨界あるいは亜臨界状態に昇温できる。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】熱硬化性廃プラスチックをリサイクルするための処理方法において、前記熱硬化性廃プラスチックを超臨界あるいは亜臨界状態の水の中で加水分解することによりモノマー、油、ガス等に変換し、再利用することを特徴とする熱硬化性廃プラスチック処理方法。

【請求項 2】請求項 1 において、前記熱硬化性廃プラスチックがエポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂の少なくとも一種を含み、水を加えた後に供給されることを特徴とする熱硬化性廃プラスチック処理方法。

【請求項 3】請求項 1 において、前記熱硬化性廃プラスチックを超臨界あるいは亜臨界状態の水の中で加水分解して得られた前記ガスの量を検出し、その値により温度、圧力を変えることにより前記加水分解反応を制御することを特徴とする熱硬化性廃プラスチック処理方法。

【請求項 4】請求項 1 において、前記熱硬化性廃プラスチックを超臨界あるいは亜臨界状態の水の中で加水分解する際に、酸素あるいは空気を添加して前記熱硬化性廃プラスチックを部分的に酸化することを特徴とする熱硬化性廃プラスチック処理方法。

【請求項 5】充填材、顔料等の無機物を含む熱硬化性混合廃プラスチックをリサイクルするための熱硬化性廃プラスチック処理方法において、前記熱硬化性混合廃プラスチックを超臨界状態の水の中で加水分解し、前記充填材、顔料等の無機物を、水中で沈降させることにより分離、回収することを特徴とする熱硬化性廃プラスチック処理方法。

【請求項 6】充填材、顔料等の無機物を含む熱硬化性混合廃プラスチックをリサイクルするための熱硬化性廃プラスチック処理方法において、超臨界状態の水を含む超臨界領域と、臨界点以下の温度領域の 2 相を有する反応器を用い、前記熱硬化性混合廃プラスチックを超臨界領域で加水分解するとともに、前記充填材、顔料等の無機物を分離し、前記分離された無機物を前記臨界点以下の温度領域で回収することを特徴とする熱硬化性廃プラスチック処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、使用済みの熱硬化性廃プラスチック、あるいは廃工業製品から生じる熱硬化性の廃プラスチックをモノマー、油、ガスのように再利用可能な有価物に変換する、熱硬化性廃プラスチック処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】使用済みプラスチック、廃工業製品を破碎・粉砕・選別して回収されるプラスチックをリサイクルする技術が開発されている。しかし、リサイクルについては、再びプラスチックとして利用するマテリアルリサイクルが主である。しかし、市場、品質、価格の点か

らリサイクル率は約 10% にすぎない。マテリアルリサイクルできないプラスチックについては、埋立あるいは焼却以外に処理する方法がない。

【0003】プラスチックのリサイクルについては、これまで主として分解が容易な熱可塑性プラスチックを対象に実施されてきた。しかし、プラスチック生産量の約 13% (平成 7 年) を占める熱硬化性プラスチックのリサイクルについてもリサイクルシステムを構築する必要がある。熱硬化性プラスチックは加熱すると重合反応によって硬化するため、熱分解法では油化が困難といわれている。

【0004】一方、プラスチックの新しい処理法として、超臨界水 (374℃, 22 Mpa の臨界点以上の水) あるいは亜臨界水を用いて加水分解あるいは熱分解する方法が試みられている (特開平 5-31000 号)。しかし、本引例では、天然又は合成高分子化合物として、セルロース、木材、リグニン、キチン、キトサン、絹、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンを対象としているのみであり、本発明対象である熱硬化性プラスチック (エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂) についての記載はない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、超臨界水あるいは亜臨界水により、使用済み熱硬化性プラスチック、廃工業製品を破碎・粉砕・選別して回収される熱硬化性廃プラスチックを、モノマー、油、ガスのように再利用可能な有価物に変換してリサイクルするシステムを確立することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、熱硬化性プラスチックについて、超臨界水あるいは亜臨界水により、リサイクル可能な形態に変換する方法について、鋭意研究開発を実施した結果生まれたものである。

【0007】すなわち、対象とするプラスチックを、超臨界あるいは亜臨界状態の水中で処理した。対象としたプラスチックはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂の熱硬化性のプラスチックであり、複雑な三次元構造を有する。プラスチックを超臨界水あるいは亜臨界水で処理する場合、温度、圧力により、分解条件、分解生成物が異なると考えられるので、温度 300~600℃、圧力 85~300 kg/cm<sup>2</sup>G の条件で、各プラスチックを処理し、分解率と分解生成物に及ぼす温度の影響について検討した。通常のバッチ試験装置により、重量比で水 10:0 に対してプラスチック 3~8 を充填し、600℃, 300 kg/cm<sup>2</sup>G で 30 分間処理したときの分解率 (重量減少から求めた分解率) は、エポキシ樹脂が

99%と最も高く、フェノール樹脂が45%で最も低い値を示した。これら以外のプラスチックはいずれも45~99%の範囲内の分解率を示した。このとき、反応終了後に冷却しても圧力は大気圧にまで戻らず、プラスチックはガスにまで分解したと考えられる。

【0008】300℃では、いずれのプラスチックも分解反応は進行しないが、亜臨界状態の360℃では、程度の差はあるが、いずれのプラスチックも分解することがわかった。また、360~400℃においては油が認められ、プラスチックの一部が油に変換されていた。このように、上記のすべてのプラスチックが、超臨界あるいは亜臨界状態の水により分解することが確認できた。また、油あるいは水の分析を実施したところ、プラスチックの一部がモノマーあるいはモノマー類似体に転換されていることが明らかになった。

【0009】エポキシ樹脂を例に説明する。400℃、300kg/cm<sup>2</sup>Gで、30分間反応させると、反応後の水の中には油滴が沈降していた。これを分析すると、エポキシ樹脂製造時のモノマーであるビスフェノール、エポキシ樹脂の構造単位の一部であるプロパンジオールが検出された。また、ビスフェノールの加水分解体であるフェノール、イソプロピルフェノールをはじめ、メトキシシスチレン、アセトン、ヒドロキシアセトンのようにさらに分解が進んだ結果生じる化合物も認められた。プロパンジオールからの生成物と考えられるアリルアルコール、ジメチルジジオキサンも検出された。ガス成分については、さらに分解が進行して生成した、低分子量の炭化水素、ケトン、アルコール、カルボン酸、一酸化炭素等が検出された。

【0010】このように熱硬化性プラスチックが、超臨界あるいは亜臨界状態の水中で分解して、モノマー、油、ガスに転換できることが明らかになった。また、分解率、及びモノマー、油、ガスへの反応選択性は反応条件により異なることも明らかになった。例えば、反応温度が高すぎるとガス化反応が促進され、低いと分解率が低下する。対象とするプラスチックの種類、組成が明確であれば、あらかじめ求めておいた最適反応条件で処理することが可能である。しかし、廃棄物の組成は、製品、季節、時間等により変動するため、組成不明な場合がほとんどである。そこで、処理を進めながら、最適反応条件を求めて行く手法が必要である。その方法として、生成ガス量をパラメータとして制御することを考えた。すなわち、ガス量が多い場合には反応が進みすぎているということであり、ガス量が少ない場合には反応が十分進行せず、分解率が低いということを基に、プラスチック投入量に対して発生するガス量を所定量に維持するように、反応温度をフィードバック制御した。その結果、制御時の反応温度は、最適プラスチック処理温度に近い値となり、プラスチック組成が変動しても、適した条件で処理することが可能であることがわかった。

【0011】超臨界あるいは亜臨界状態の水中でプラスチックを分解した後は、分解生成物と未分解物、並びに充填材や顔料等の無機物からなる残渣が、水に含まれた状態で排出される。圧力の制御は通常保圧弁により行われるため、少なくとも保圧弁の前で固体分を除去しておかないと、弁の閉塞が生じる。そのためには通常保圧弁の前にフィルタを設置して、固体を分離する。しかし、充填材等が多量含まれる場合には、フィルタの逆流回数が増加するという問題がある。そこで、固体分を効率よく分離回収する方法について検討を進めた。充填材や顔料は通常水よりも比重が大きいことから、反応器から出た超臨界あるいは亜臨界状態の水を冷却する冷却部と、保圧弁の間に水を滞留させる固体分離容器を取付け、その間に充填材や顔料を沈降させた。これによって、大部分の固体分を分離回収することができた。

【0012】同様の考えに基づき、反応管に温度分布を設け、上部を超臨界状態に、下部を臨界点以下の温度に設定して、固体分を下部の臨界点以下の水中に捕捉することのできる反応器を作製した。その結果、前述の固体分離容器とほぼ同等の固体分離回収能を得ることができた。

【0013】生成物を再利用するためには各成分の分離が必要になるが、組成によって分離方法を適宜使い分け、既存の種々の方法を適用すればよい。また、必要に応じて、生成物の精製も必要である。精製についても既存の方法を適用可能である。

【0014】水を臨界点近傍あるいは以上に昇温するための熱源としては、外部から電気炉等で加熱する方法、水の中に燃料と酸化剤を入れて燃焼する方法が可能である。後者において、熱硬化性プラスチックの分解生成物であるガスを燃料として使用することの可能性についても検討した。その結果、燃料に対する酸化剤量が当量以上あれば、200℃程度から燃焼が開始し、ガス濃度に比例して温度が上昇することを確認できた。これにより、外部から供給する熱量を削減あるいは全量をプラスチックからの生成物で賄うことができることになり、エネルギー使用量を削減できる。

【0015】また、プラスチックを超臨界あるいは亜臨界状態の水中で分解する際に、完全酸化当量以下の酸化剤として酸素あるいは空気を添加し、加水分解反応と同時に部分酸化すれば、一酸化炭素等が多量に生成し、ガスとしての回収量を増加させることが可能であることが明らかになった。ガス回収を目的とする場合には、本方法が適している。

【0016】超臨界あるいは亜臨界状態の水の中では、熱硬化性プラスチックは水と反応して分解（加水分解）する。すなわち、水によりプラスチックの化学結合が切断され、H及びOHが切断された部分に結合する。結合の種類によって、切断されやすいもの、切断され難いものがあり、反応条件により、切断される部分が異なる。分

子量の大きいモノマーとして回収したい場合には穏和な条件で反応させ、分子量の小さいガスを回収したい場合には温度を上げて反応を十分に進めればよい。反応条件の設定については、廃棄物のように組成が明確でないものを対象とする場合には、事前に反応条件を設定できない。そこで、ガス化量をプラスチック分解反応の指標とすることができる。ガス化が多ければ、多くの結合が切断されていることになり、モノマーや油としての回収率が低いということになる。一方、ガス化量が少なければ、切断されやすい結合のみが切断されていることになり、モノマー化率が向上する。従って、ガス化量を検出して、反応条件にフィードバックすれば、目的とする物質を高率で回収できる。

【0017】水を超臨界あるいは亜臨界状態まで昇温する方法として、燃料と酸化剤との反応による燃焼熱により水の温度を上げる方法がある。プラスチックを超臨界あるいは亜臨界状態の水中で分解して生成したガスあるいは油等の可燃性物質を、燃料として用いて昇温すれば、新たな燃料の一部あるいは全量が不要になり、エネルギー効率が向上する。酸化剤としては、酸素あるいは空気がコストの面から好ましいが、過酸化水素を用いてもよい。

【0018】反応系から、プラスチックの充填材や顔料のような固体残渣を取り除くことは不可欠である。特に無機繊維で強化されたプラスチックの場合には多量の残渣が発生することになる。多量に発生する場合には、フィルタで分離すると短時間の間に目詰まりを起こし、逆洗が必要になる。反応器から出た超臨界あるいは亜臨界状態の水を冷却する冷却部と、保圧弁の間に水を滞留させる固体分離容器を設ければ、水の中で比重差により残渣が沈降し、分離可能になる。これにより、大量処理が可能になる。

【0019】プラスチックを反応器に導入する際には、粉碎（例えば冷凍破碎）してそのまま供給する方法、あるいは水と混合してスラリーあるいはシャーベット状にして供給する方法があるが、気密の点から水-プラスチック混合物として供給することが好ましい。

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例について説明する。

【0021】（実施例1）管状反応器を用いて、図1に示すシステムを作製した。反応器1には内径5.5mm、長さ770mm（プラスチック供給部から冷却器までの長さ）のSUS316製の管を用いた。図には記載していないが、反応器には電気炉を取り付けてあり、所定の温度に昇温、維持できるようになっている。プラスチック含有量10重量%の廃プラスチック-水スラリーをポンプで反応器内に圧入し、超臨界あるいは亜臨界状態の水中でプラスチックを分解させた。反応器から出口には冷却器2が取り付けられており、温度が低下したのち、気体分離

器3で気体が、固体分離器4で固体が分離される構造になっている。

【0022】（実施例2）実施例1と同様にして、気体分離器から排出されるガス量を検出する流量計を取付け、ガス流量を基に、反応器の温度及び圧力を変えられるようにした。システムを図2に示す。ガス流量が設定値以上であれば、反応器1の温度あるいは圧力を低下させ、設定値以下であれば温度あるいは圧力を上昇させる。これにより、モノマー、油の回収率を最適にする運転が可能であった。

【0023】（実施例3）基本的には実施例1と同様であるが、廃プラスチックを反応器に導入する前に熱回収部5を設け、反応器から出た流体の熱を回収して昇温に利用できる構造にした。システムを図3に示す。熱回収部前には固体分離器を設け、主として大粒径の固体を分離できるようにしてある。固体分離器の構造を図4に示す。

【0024】（実施例4）実施例1と同様にして、反応器の前に加熱器6を設置し、加熱器の前に水、気体分離器から排出されるガスの一部、酸素（あるいは空気）を供給でき、加熱器出口に廃プラスチック-水スラリーを供給できる。システムを図5に示す。気体分離器から排出されるガスのうち、加熱器に導入する量は、反応器の温度によって制御する。すなわち、所定温度よりも低い場合には、加熱器に導入する量を増加し、高い場合には減少させる。これにより反応器温度を所定温度に維持した。

（実施例5）本実施例では反応器が温度分布を有し、上部が超臨界状態、下部が臨界点以下の温度に維持できる2相構造とした。反応器の構造を図6に示す。廃プラスチックが超臨界状態の水中で分解したときの残渣が、反応器下部の臨界点以下の温度領域に移動し、反応器底部から残渣を抜出することができる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、熱硬化性プラスチックをモノマー、油、ガス等に転換することができるので、回収して再利用を図ることができる。また、ガスあるいは油を水の昇温に利用できるので、エネルギー高率が向上する。残渣として残留する、プラスチックに含有される無機物を効率よく分離、回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の廃プラスチックリサイクルシステムの一実施例を示す図。

【図2】反応器の温度制御方法を示す図。

【図3】熱回収と固体分離器の配置を示す図。

【図4】固体分離器の構造を示す図。

【図5】本発明の廃プラスチックリサイクルシステムの一実施例を示す図。

【図6】2相反応器の構造を示す図。

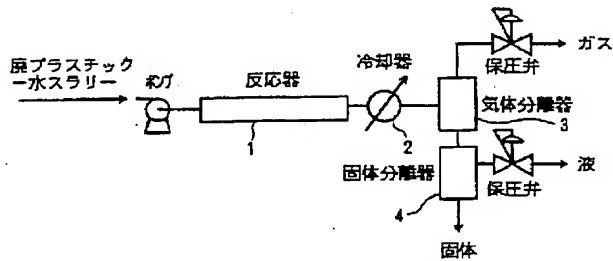
【符号の説明】

7  
1…反応器、2…冷却器、3…気体分離器、4…固体分

8  
離器、5…熱回収部、6…加熱器。

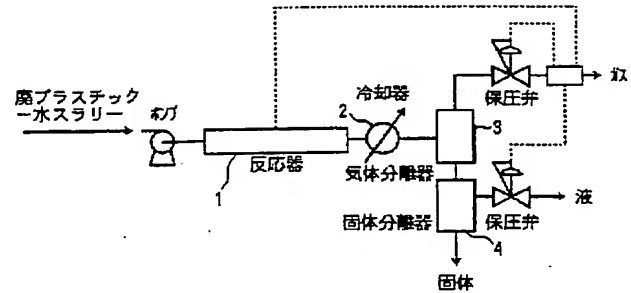
【図 1】

図 1



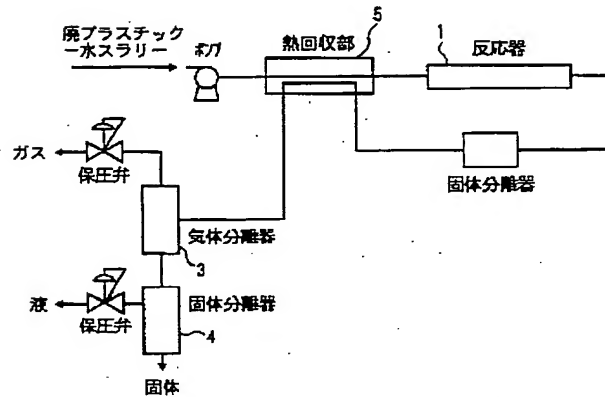
【図 2】

図 2



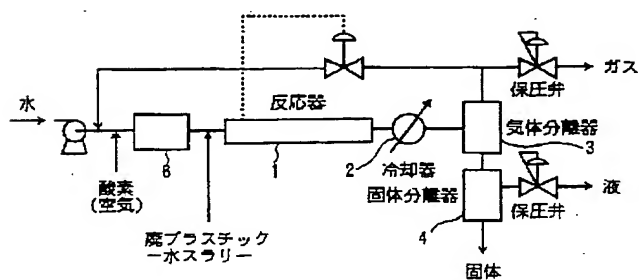
【図 3】

図 3



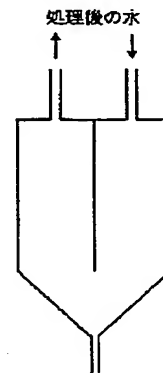
【図 5】

図 5



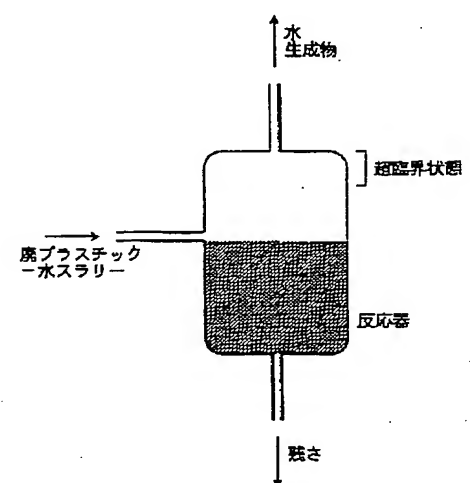
【図 4】

図 4



【図 6】

図 6



フロントページの続き

(72)発明者 大河内 功  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内